

奥运话题:食源性兴奋剂和检测



一、鲲鹏折翼 瘦肉精?

终身禁赛! 这是欧阳鲲鹏领到的罚单。

在本来就不景气的中国男子游泳队里, 25岁的欧阳鲲鹏是最有希望进入奥运会前8的选手。这个我国最优秀的男子仰泳和蝶泳选手, 多次打破亚洲纪录, 2002年韩国釜山亚运会冠军、2006年多哈亚运会3枚银牌、2003年世界大学生运动会3枚金牌得主, 此前并没有服用禁药的记录, 在2个月前同游泳队队员一起接受药检时还一切正常。据说, 可能是因为回家探亲时在与朋友聚会吃了一次路边烧烤, 而他当时吃的肉和内脏里可能含有瘦肉精, 就在他探亲归队后的随机药检被查出使用违禁药物——盐酸克伦特罗(俗称瘦肉精), 欧阳鲲鹏的运动生命就这样戛然而止。

北京奥运是多少中国健儿的梦想啊! 对于这个将全部青春的光和汗水挥洒在碧波池里, 肩负重任且年仅25岁的年轻人, 出师未捷就身败名裂——终身禁赛, 永无翻身——毕生追求和梦想以这样的方式结束, 何其残酷。他的教练, 59岁的冯上豹, 一同接到了终身取消教练资格的处罚。

无论事实真相如何已经不再重要, 兴奋剂检测的原则是只看结果不管过程。反正欧阳鲲鹏已经没有翻身辩白的机会了, 毕竟, 盐酸克伦特罗不存在内源性分泌, 纯属外源摄入, 因此欧阳鲲鹏也就没有当年刘国梁那样的幸运——当年中国乒坛名将刘国梁也曾因药检表睾超标而差点被毁于一旦, 幸亏借助能分辨内源性和外源性激素的高分辨率同位素质谱仪, 识

别出刘国梁表睾超标源于个体内源性分泌而非外源摄入, 刘国梁才得以继续笑傲江湖(此次国家反兴奋剂检测中心也配备了赛默飞世尔公司的DELTA-V同位素高分辨率质谱仪以备战北京奥运)。

瘦肉精在中国泳坛却并不陌生。早在2001年国际泳联的飞行药检首次查出上海两名游泳运动员兴奋剂呈阳性, 据称是队员误吃含有瘦肉精的猪肝导致药检阳性。有关人员随即到上海购买市场上的猪肝, 志愿者食用检测结果表明果然食前阴性食后阳性。2005年上海游泳运动员周洁又被检测出瘦肉精阳性停赛半年, 据说也是吃路边烧烤档的结果。前车之鉴, 偏偏还不足以警醒后车之师, 这一次, 对于撞正枪口上的欧阳鲲鹏, 国家体委只能挥泪斩马谲, 既是壮士断腕, 也是杀鸡儆猴。

无独有偶, 曾创造50米和100米蛙泳世界纪录的美国奥运代表团女子游泳选手哈迪也在出发前往北京之前爆出“瘦肉精”检测阳性, 除非她能提出有力的被陷害的证据, 方可向国际奥委会申诉, 否则女蛙王将无缘北京奥运, 哈迪主管教练、美国游泳队女队总教练萨罗也将无缘北京奥运。让人费解的是, 盐酸克伦特罗和游泳运动员还真有缘。

二、严防死守备战奥运

不管怎么说, 真正重要的是, 类似的事件给我们奥运主办东道主以怎样的启迪。吃肉就

可能吃兴奋剂来,那么奥运期间食物的安全性如何保证呢?

1、“管住自己的嘴”。兴奋剂检测的原则是不问过程只看结果,不管是否误服,只要查出来就“见光死”,除非你能提出被陷害的证据方有申诉机会。“运动员要为自己的行为负责”。中国体育训练总局早已下令集训期间只吃食堂伙食,不得私自外出聚餐,不吃零食,不得饮用已经开封的饮料或者食物;无论用什么药都必须经国家队队医同意。国家药监局早前也已经公布一大批可能含有兴奋剂成分的非处方药物,都必须贴上了“运动员慎用”标志方可销售。

2、运动员食堂、奥运会期间供应的食物、饮水和用药都要经过严格的兴奋剂检测。借助高精度的仪器和可靠的检测方法严格把关。建立并完善食品安全回溯体系。

北京奥运圣火传递期间的风风雨雨,忽然间让我们看到不少外媒对中国心存敌意和曲解——抨击北京的空气污染;质疑中国食品安全问题,污蔑中国纵容兴奋剂泛滥,舆论噪音鼓吹抵制奥运等等。万一真的有人指责中国提供食物有问题,那后果非常严重。这可不是危言耸听,举个例子,北京奥运会女子曲棍球比赛中国队首战对手西班牙队,曾在今年4月阿塞拜疆举行的奥运会资格赛上力克东道主,以第一名的身份获得北京奥运会参赛资格,可是赛后的药检中,西班牙队2名球员尿检呈阳性。本来根据国际曲棍球联合会的规则,如果有一名以上药检呈阳性,整支队伍都将受到禁赛处罚。这就意味着西班牙队可能将被取消奥运会参赛资格,获得第2名的阿塞拜疆队将顶替西班牙队参加北京奥运会。但是西班牙队随即申诉,比赛期间她们的食物曾被人“动过”,这种蓄意破坏行为是导致尿检呈阳性的

重要原因。一时间,国际曲棍球界迷雾重重,东道主阿塞拜疆有口难辩!在距离北京奥运会仅剩20天的时候,西班牙女子曲棍球队终于得到国际曲联许可,以“清白之身”出战北京奥运会。

为避免此类事件发生,归根究底,要求我们有完善的食物供应和食品安全追溯系统,特别是需要高精密的检测监控手段,确保奥运村所有供应食物的安全。据说连大名鼎鼎的北京烤鸭,此次奥运村餐厅里供应的唯一一道“中国特色菜”,从鸭坯开始就要经过北京奥运食品安全检测中心的兴奋剂检测,到香喷喷的烤鸭至少要经过三次检验才能上奥运餐桌!想必每只鸭子可以加贴“dope-free!”的标签了。还有大师傅介绍说专门为刘翔开的小灶所有选用材料也都得经过兴奋剂检测!

三、食源性兴奋剂揭秘

传统养殖模式已无法满足我国人口和需求的强劲增长,各种饲料添加剂和人工激素的广泛使用明显缩短饲养动物的生长周期、有效降低成本、令肉类供应的大幅增长的同时,也带来了食品安全问题的困扰。如果比赛期间运动员食用的肉类含有某些人工激素添加剂,就有可能无法通过兴奋剂检查,导致成绩取消乃至身败名裂。因此,万众瞩目的2008北京奥运会,全球体坛顶级盛事,不得不对食源性兴奋剂说:不!

保证奥运赛场供应食物的安全,是我们庄严的承诺。最高标准的检测方法和精良设备,严格的监控回溯机制,是这承诺的有力保证。根据反兴奋剂委员会制定的标准,国家认监委发布的奥运食品违禁药物控制检测项目包括四大类项目:β受体激动剂、玉米赤霉醇类、合成类固醇类、糖皮质激素共计34种。可是,

食物中的兴奋剂比药物中的兴奋剂更难甄别。需要检测的兴奋剂种类那么多,而兴奋剂在食物中含量那么低---想象一下,要从肉类的样品中检测出 1/10 亿、甚至 1/100 亿的兴奋剂,那真需要“火眼金睛”!兴奋剂的检测难度非同一般。

奥运供应食品种类不少,如何一一检测其中的食源性兴奋剂?为此生物通记者采访了赛默飞世尔公司的质谱检测技术专家---刘飞。刘飞和他们的应用团队在最短的时间内,建立并公开了全部四大类兴奋剂检测项目的 LC/MS/MS 检测方法。这些方法灵敏度、提取回收率、重现性等均满足国内外监控和检测要求。与其他同类方法比较,灵敏度高出 5 倍左右。其中“高效液相色谱-串联质谱法检测动物源性食品中糖皮质激素类药物多残留”成为广泛使用的方法,为奥运食源性兴奋剂检测提供了权威的科学依据和有力技术保障。刘飞特地为我们介绍了这 4 类食源性兴奋剂及其检测方法。

1.食源性兴奋剂之除四害

被列入奥运食品违禁药物控制检测项目的这 4 类食源性兴奋剂到底是怎么回事?

β -受体激动剂(β -agonist)有 11 种,包括大名鼎鼎的瘦肉精盐酸克伦特罗(Clenbuterol)克伦特罗可减少脂肪囤积,增加肌肉含量,其短期效应和安非他明、麻黄碱等兴奋剂类似,会使得心律变快、血压升高、发热,由于一些运动员非法服用该药以获得这种热量和抗代谢效应,提高肌肉力量,盐酸克伦特罗被列入其他蛋白同化制剂类的禁用物质。不过,克伦特罗怎么变成瘦肉精的?这坏主意的始作俑者是一家美国公司,20 世纪 80 年代初开始将其添加到饲料中,提高畜禽的生

长速率、饲料转化率和瘦肉比率,由于使饲养动物长得快,体型好且瘦肉比例高而获得较高的经济回报。但盐酸克伦特罗作为饲料添加剂用量大、时间长、代谢慢,在肉和内脏残留量很大。一次摄入量过大,会出现四肢颤抖、心跳加速、口干多汗、头晕头痛、心悸、恶心呕吐等中毒症状。在中国瘦肉精虽早已被禁用,由于经济回报高,仍有违法冒险滥用现象。

1997 年香港就发生过大陆供港猪内脏引起人中毒的事件。2006 年发生过包括上海广东在内全国各地先后 300 多人瘦肉精中毒事件,轰动一时。经再三整治,至今依然不能完全杜绝瘦肉精超标---这和兴奋剂检测颇有类似之处。

玉米赤霉醇(zeranol, ZER)属于雷索酸内酯类非甾体同化激素。作为促生长剂,可促进蛋白质的合成,能提高瘦肉率及饲料转化率,同样有助于运动员提高肌肉力量之用。玉米赤霉醇具有弱雌激素作用,经动物排出体外后,还可经饮水和食物造成二次污染及环境污染。其残留会引起人体性机能紊乱及影响第二性征的正常发育,可能致癌,我国明确禁止玉米赤霉醇用于所有食品动物。但由于玉米赤霉醇作为牛羊增重剂效果好,经济回报高,仍有违法使用的现象。

糖皮质激素类包括可的松和氢化可的松等。这类激素对糖、蛋白质和脂肪代谢都有影响,可促进蛋白质分解和肝糖原异生,促进肝糖元分解为葡萄糖,维持脑和心脏组织活动所需的能源,维持血糖水平。此外还有抗炎、抗过敏、抗毒素,抗休克和抑制免疫反应等作用,常常被滥用于运动员和家畜。动物生长过程中过量使用这些激素会导致在动物源性食品中的残留,影响人类健康。

合成类固醇类激素具有促进蛋白质合成的作用,这类可以使肌肉增大和力量增强的兴奋剂同时严重干扰体内激素平衡。雄性激素占阳性样品的 60% 以上。长期使用或摄入会导致男性出现睾丸萎缩、胸部扩大、早秃、肝、肾功能障碍或肝肿瘤,女性出现雄性化,月经失调、肌肉增生、毛发增多等。合成类固醇在畜牧业、体育运动和保安业中一直被广泛的非法使用。1988 年汉城奥运会男子百米赛跑冠军约翰逊就因为类固醇检测阳性而被取消金牌。

这 4 类禁药都有促进蛋白质合成,提高肌肉含量(力量),或者调节脂肪代谢的作用,用于饲养动物可以加快动物生长速度,提高肉类产量,从而达到更好的经济效益。这些禁药就这样悄悄潜入到我们的餐桌上,进入我们的身体中,危害我们的健康;同时也成为食源性兴奋剂,潜在威胁着运动员的声誉和成绩,威胁着绿色奥运会。

2. 赛默飞世尔科技为食源性兴奋剂检测提供利器:

要准确检测这些痕量的食源性兴奋剂,需要精密的设备和先进的方法。身为科研人员中的一员,我们不妨从专业的角度来看食源性兴奋剂的检测方法。

对食源性兴奋剂的常用分析方法有酶联免疫法(ELISA)、高效液相色谱法(HPLC)、高效液相色谱-质谱法(LC/MS)、气相色谱-质谱法(GC/MS)等。由于酶联免疫法、HPLC 方法的灵敏度较低,选择性和特异性差,不适合用于奥运会食源性兴奋剂检测的要求。气-质联用方法虽然灵敏度和特异性都很高,可以满足残留分析的要求,但对付合成类固醇激素和糖皮质激素还需要经衍生气后

检测,过程繁琐。赛默飞世尔应用团队为此建立并公开和推广这 4 大类禁药的液-质联用检测法。

液相色谱-质谱法是分析动物源性食品中痕量药物残留的重要方法,灵敏度高,选择性和特异性好,能够对低浓度的样品进行很好的确认。可用于测定不同食品基质中的兴奋剂检测。其中赛默飞世尔科技的 TSQ Quantum 系列三重四极杆液质联用仪作为目前世界上唯一可以进行高选择性反应监测功能(H-SRM)分析的三重四极杆质谱,它能显著提高测试实际样品定量及定性的灵敏度及准确性。并且能极大地简化客户的样品前处理及净化工作。全国共有 32 家产品质量监督检验机构被指定为奥运食品禁药残留检测点,绝大多数配备了赛默飞世尔科技的高端质谱仪。

对于食源性 β -受体激动剂的检测,内源本底各种物质的干扰造成了很强的化学背景。刘飞介绍说,如果能降低化学背景,克仑特罗的监测就会优化。赛默飞世尔科技的 FAIMS 和 H-SRM 的加入可以增强 LC-MS/MS 检测的性能。FAIMS 会在离子源和质谱的分界面选出可以进入真空的离子,并通过高低电磁的交互作用,使干扰物质被过滤掉。实验结果显示:FAIM 会降低 LC-MS/MS 中的化学背景和内源性干扰。H-SRM 则是在保持高流通效率的前提下,增强带 Q1 的先驱离子的质量分辨,从而提高分析选择度。使得最终结果更清晰、更可靠。此外,赛默飞世尔 TSQ Quantum 质谱仪的高分辨能力可成功利用含氯化物(例如保泰松,一种 β -2 肾上腺素兴奋剂)的负质量亏损现象,提高定量分析的选择性,准确辨认分析物。

针对糖皮质激素类药物和合成类固醇类激素在传统气-质联用方法中需要衍生气后

检测的困难，刘飞和他们的应用团队开发的“高效液相色谱-串联质谱法检测动物源性食品中糖皮质激素类药物多残留”已经成为广泛使用的检测方法，为奥运食源性兴奋剂检测提供了权威的科学依据和有力技术保障。他们建立的对合成类固醇类激素的 LC/MS/MS 检测方法，在猪、牛、羊肌肉，鸡肉，鸡蛋，牛奶等动物源性食品中的提取回收率均可达 50-105%，定量定性准确，重现性好。方法灵敏度、提取回收率、重现性等均满足国内外最低检出限要求。

赛默飞世尔科技不仅为北京奥运会赛场下的兴奋剂检测提供了先进的检测设备，同时也为食源性兴奋剂的有效监控提供权威的科学依据和有力技术保障，从另一方面为确保奥运会的公平和公正性提供有力支持。

四、健康关系你我他

经历种种风雨之后的 2008 北京奥运即将开锣。顺利，圆满，成功是每个中国人的期盼。因奥运之名，各类食源性兴奋剂检测方法和标准物质，严密食品安全追溯系统，奥运特供肉类和食品等等，都得以迅速有效的制定和执行。远道而来的各国运动员，尽可放心享用著名的中国美食。

另一方面，经过奥运的检验，相信这一套完整的高科技检测监控手段将很快广泛用于民用食品的安全检测，以保障广大人民群众的健康。毫无疑问，只有靠精确有效的检测监控手段，严格的管理机制，才能保障推行高科技养殖的同时不至于失控而危及大众健康。希望不久的将来，不再有瘦肉精，孔雀石绿，雌激素等等污染的食物，欧阳鲲鹏式的悲剧不再发生，刘翔等顶尖运动员回家后都可以和你我一样放心吃喝，那更是我们平民百姓之福。（生物通）